

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-305375

(43)Date of publication of application : 22.11.1996

(51)Int.CI.

G10K 11/30
C08L 83/04
// H04R 1/34

(21)Application number : 07-112750 (71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 11.05.1995 (72)Inventor : SATO MAKOTO

SHIMAMOTO NOBORU

(54) COMPOSITION FOR ACOUSTIC LENS

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide compsn. for an acoustic lens capable of forming the acoustic lens with which an acoustic impedance is made approximate to the acoustic impedance of a living body by maintaining a sound velocity at 950 to 1,100m/sec and in which the ultrasonic attenuation rate in a high-frequency region is low and resolution is high.

CONSTITUTION: The compsn. for the acoustic lens consists of (A) 100 pts.wt. silicone rubber compns. mainly composed of diorganopolysiloxane and (B) 5 to 40 pts.wt. organo-siloxane expressed by general formula $R_1 (R_12SiO)_x(R_1R_2 SiO)_ySiR_{13}$ (R_1 is a univalent hydrocarbon group or hydrogen atom, R_2 is an alkyl group, polyether group, X is an integer of ≥ 0 , Y is an integer of ≥ 1).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.04.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3105151

[Date of registration] 01.09.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

Reference number P071057 [the range of an application for patent]

[Claim 1] A) Silicone rubber compound which uses diorganopolysiloxane as a principal member The 100 weight sections, B general formula (1)
 $R_1(R_{12}SiO) X(R_1R_2SiO) YSiR_{13}$ [-- the same or different species R1 here The monovalent hydrocarbon radical of unsubstituted or a permutation or a hydrogen atom, and R2 are CaH_{2a+1} or (a is five or more integers) $CH_2CH_2CH_2O(C_2H_4O)$ b(C_3H_6O) cR1 (b and c are zero or more integers) the same or of a different kind. It is the constituent for acoustic lenses characterized by consisting of organopolysiloxane 5 the radical and X b+c is indicated to be for one or more integers are shown by zero or more integers, and Y is indicated to be by one or more integers] – the 40 weight sections.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention is a constituent for acoustic lenses, especially acoustic velocity. While being able to maintain to 950 – 1,100 m/sec and being able to bring an acoustic impedance close to a living body, there is little ultrasonic magnitude of attenuation in a RF field, and it is related with the constituent for acoustic lenses which can form an acoustic lens with high resolution and which is made useful as acoustic lens material of the probe for ultrasonic diagnostic equipments.

[0002]

[Description of the Prior Art] While converging a supersonic wave about the acoustic lens of the probe for ultrasonic diagnostic equipments, stick well with a living body and consistency is made to have with a living body's acoustic impedance (consistency x acoustic velocity), and since it is made into the requirement for reflection of a supersonic wave to be lessened and for the ultrasonic magnitude of attenuation of the lens itself to be small, about this constituent for acoustic lenses, the silicone rubber compound which uses diorganopolysiloxane as a principal member from the former is used widely. And about this constituent for lenses, in order to raise blending inorganic bulking agents, such as a silica, an alumina, and titanium oxide, in order to raise that consistency to the organopolysiloxane which serves as the base in order to make consistency have with a living body's acoustic impedance, and acoustic velocity, what blended organic resin, such as nylon, is proposed (refer to JP,58-216294,A and JP,62-11897,A each official report).

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, if a bulking agent and organic resin are blended in order that the silicone rubber used for this kind of application may raise that consistency and acoustic velocity, the problem that the ultrasonic magnitude of attenuation of the acoustic lens produced from this constituent will become large has arisen, and this solution is called for.

[0004]

[Means for Solving the Problem] This is a silicone rubber compound which uses A diorganopolysiloxane as a principal member about the constituent for acoustic

lenses with which this invention solved such disadvantage and a trouble. The 100 weight sections, B general formula (1)

R1(R12SiO) X(R1R2SiO) YSiR13 (1)

[-- here -- the monovalent hydrocarbon radical of unsubstituted or a permutation the same [R1] or of a different kind, or a hydrogen atom -- R2 is CaH2a+1 or (a is five or more integers) CH2CH2CH2O(C2H4O) b(C3H6O) cR1 (b and c are zero or more integers) the same or of a different kind. It is characterized by consisting of organopolysiloxane 5 the radical and X b+c is indicated to be for one or more integers are shown by zero or more integers, and Y is indicated to be by one or more integers] – the 40 weight sections.

[0005] Namely, while maintaining the acoustic impedance (sonic x consistency) at the value near $\times 10^6$ kg/m² which is a living body's acoustic impedance (1.4–1.6), and sec about the acoustic lens of the probe for ultrasonic diagnostic equipments, this invention persons Acoustic velocity The result variously examined in order to obtain what has the few ultrasonic magnitude of attenuation, even if it maintains to 950 – 1,100 m/sec, As a means close brought for the purpose of the acoustic impedance of silicone rubber, on a part of organic radical of diorganopolysiloxane, a high-class alkyl group, While finding out that it is effective to add what introduced the polyether radical, the phenyl group, and the fluoro alkyl group, and to raise the whole acoustic velocity In this case, when especially the organic radicals of diorganopolysiloxane should be a high-class alkyl group and a polyether radical, it checked that effectiveness could bring close for the purpose of an acoustic impedance highly, and what has the few ultrasonic magnitude of attenuation could be obtained, and this invention was completed.

[0006]

[Function] The constituent for acoustic lenses of this invention consists of the above mentioned silicone rubber compound as a (A) component and the organopolysiloxane as a (B) component, and is constituted. Although the silicone rubber compound as this (A) component shall become considering diorganopolysiloxane as a principal member, this shall consist of (a) diorganopolysiloxane and a (b) bulking agent, and the following are illustrated as this (a) and a (b) component.

[0007] The diorganopolysiloxane as this (a) component is the following general formula (2).

XO-[(SiR₂) O] n-X (2)

It comes out and what is shown is illustrated. This R Alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, and butyl, a vinyl group, Aryl groups, such as alkenyl radicals, such as an allyl group, a phenyl group, and a tolyl group, A part or all of a hydrogen atom that was combined with cycloalkyl radicals or these carbon atoms, such as a cyclohexyl radical, a halogen atom, Although it is the monovalent hydrocarbon radical of unsubstituted [which is chosen from the chloro methyl group permuted by the cyano group etc. a trifluoro alkyl group, a cyano methyl group, etc.], or a permutation A methyl group, a vinyl group, a phenyl group, and a trifluoro propyl group are desirable, and it is desirable that the at least 50–mol % is [0.001–5 mol %] a vinyl group in a methyl group. or viscosity [in / usually / a trimethylsilyl radical, a dimethyl vinyl silyl radical, and the hydrogen atom of X are

desirable, and / 25 degrees C] 100–10,000,000cSt although the thing in the range is made suitable -- this -- a kind -- it may be independent or you may use it in two or more sorts of combination.

[0008] Moreover, the bulking agent as this (b) component can use the various bulking agents currently used for the common silicone rubber constituent. Therefore, although the un-reinforcing nature bulking agent aiming at increase in quantity of reinforcement nature bulking agents, such as a mist silica and a sedimentation nature silica, a quartz powder, carbon powder, a titanium dioxide, an aluminum oxide, talc, a sericite, a bentonite, etc., etc. is illustrated by this, in order to lessen the ultrasonic magnitude of attenuation, 5 micrometers or less of things preferably considered as a thing 2 micrometers or less are good [the mean particle diameter of these bulking agents]. In addition, the loadings of these bulking agents are the (a) component. Since there is a possibility that un-arranging [to which the ultrasonic magnitude of attenuation becomes large] may arise when consistency increase of this constituent exceeds a flaw and the 200 weight sections by expectation under in 30 weight sections to the 100 weight sections, it is good the 30 – 200 weight section and to consider as the range of the 50 – 150 weight section especially. (a) A component and the (b) component may be heat-treated if needed that what is necessary is just to knead with the equipment used for manufacture of usual silicone rubber constituents, such as a kneader, a Banbury mixer, and a roll.

[0009] In the silicone rubber compound as a (A) component of this invention which consists of this (a) component and a (b) component, the ultrasonic magnitude of attenuation when bringing an acoustic impedance close to a living body can add various compounding agents in the range which does not spoil the purpose of this invention of being small. Therefore, reinforcing agents, such as for example, vinyl group content silicone resin, diphenyl silane diol, and the viscosity in 25 degrees C can blend coloring agents, such as heat-resistant improvers, such as dispersants, such as chain end hydroxyl-group blockade dimethylpolysiloxane of a low degree of polymerization of less than 100 cSts, and hexamethyldisilazane, a ferrous oxide, ferric oxide, and cerium oxide, and a pigment, with this if needed.

[0010] Next, the organopolysiloxane as a (B) component in this constituent is a general formula (1), as described above.

$R_1(R_12SiO) X(R_1R_2SiO) YSiR_{13} \dots \dots (1)$

It shall be come out and shown. R1 in this formula is the monovalent hydrocarbon radical or hydrogen atom of the unsubstituted [same] or same permutation the same or of a different kind as the above mentioned R, and is especially made desirable [a methyl group]. Moreover, these R2 is CaH_{2a+1} (a is five or more integers) or $CH_2CH_2CH_2O(C_2H_4O)$ b(C_3H_6O) cR1 (b and c are zero or more integers). It is needed in order b+c is made into one or more integers, X is made into zero or more integers, and Y is made into one or more integers, and for this organopolysiloxane to raise the acoustic velocity of this constituent, and to bring an acoustic impedance close to the body and to make the ultrasonic magnitude of attenuation small.

[0011] It can set to R2 in the above-mentioned general formula (1). Although a of an alkyl group expressed with CaH_{2a+1} raises the acoustic velocity of a

constituent with the loadings of the specified quantity, in order to bring an acoustic impedance close to a living body, it needs to carry out to five or more, and it is desirable to be especially referred to as 8–20. When 20 is exceeded, it may become solid-like and may be hard to blend. Specifically, an octyl radical, a decyl group, the dodecyl, a tridecyl radical, a tetradecyl radical, a pentadecyl group, etc. are illustrated. Moreover, although b and c of the polyether radical shown by this $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})^b(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})^c\text{R}_1$ are zero or more integers and the acoustic velocity of a constituent is raised by combination of this specified quantity, since the acoustic impedance was brought close to the body and it is needed for $b+c$ to consider as one or more integers, carrying out to five or more is desirable [especially this]. When 100 is exceeded, it may become solid-like and may be hard to blend. In addition, this X is zero or more integers, Y needs to consider as one or more integers, in order to raise the acoustic velocity of this constituent, but since the viscosity of this organopolysiloxane is said that it makes it easy to blend, it is set at 25 degrees C. 100–100,000cP Carrying out is desirable.

[0012] Furthermore, the addition of the organopolysiloxane as a (B) component shown by this general formula (1) The above mentioned (A) component Although to consider as the range of 5 – 40 weight section is needed since the mechanical strength of a constituent will fall remarkably if it is too few to expect increase of the acoustic velocity of a constituent but in under 5 weight sections to the 100 weight sections and is made [more] than 40 weight sections Let this desirable range be 10 – 30 weight section. In addition, this (B) component can use a kind independent or two or more sorts of combination.

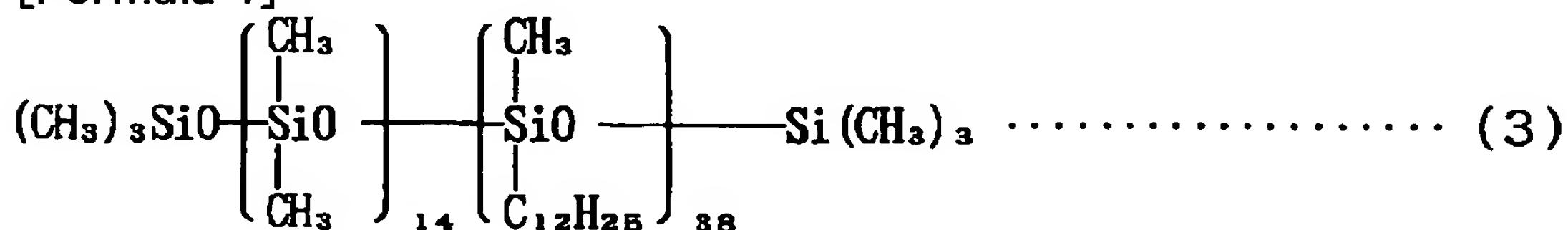
[0013] The constituent for acoustic lenses of this invention can be obtained by kneading the specified quantity of the above-mentioned silicone rubber compound as a (A) component and the organopolysiloxane as a (B) component to homogeneity by the roll, a kneader, etc. An acoustic lens can be obtained by constructing a bridge and casting the obtained constituent for acoustic lenses. It is a constituent for acoustic lenses about organic peroxide with benzoyl peroxide, 2,4-dichlorobenzyl peroxide, dicumyl peroxide, 2, and 5-di-tert-butyl peroxide hexane well-known to this bridge formation etc. As opposed to the 100 weight sections What is necessary is to carry out 0.1–5 weight section extent addition, and just to heat at predetermined temperature. Moreover, when the diorganopolysiloxane in this (A) component is a thing containing partial saturation radicals, such as a vinyl group, the ORGANO hydrogen polysiloxane and platinum catalyst containing two or more hydrogen atoms combined with the silicon atom which carries out an addition reaction to this vinyl group are added, and you may make it make it harden by that addition reaction. In this case, the amount of the hydrogen atom combined with the silicon atom receives partial saturation radical weight. It is desirable to make it become 0.5 to 5 times.

[0014] In order to form the acoustic lens as a probe for ultrasonic diagnostic equipments from the constituent for acoustic lenses of above-mentioned this invention, if shaping bridge formation of this constituent is carried out with general shaping means, such as press forming, this can be manufactured easily.

[0015]

[Example] This invention is not restricted by these examples although the example of this invention and the example of a comparison are given next. Vinyl group content which example 1 chain both ends are blocked by the dimethyl vinyl silyl radical, and viscosity becomes from 75 % of the weight of dimethylpolysiloxane and 25 % of the weight of vinyl group content silicone resin of reinforcement nature which is 100,000cSt(s) 0.022 mols / 100g Mean particle diameter in the base-oil 60 weight section The quartz powder 40 weight section and the general formula (3) which are 1.4 micrometers

[Formula 1]



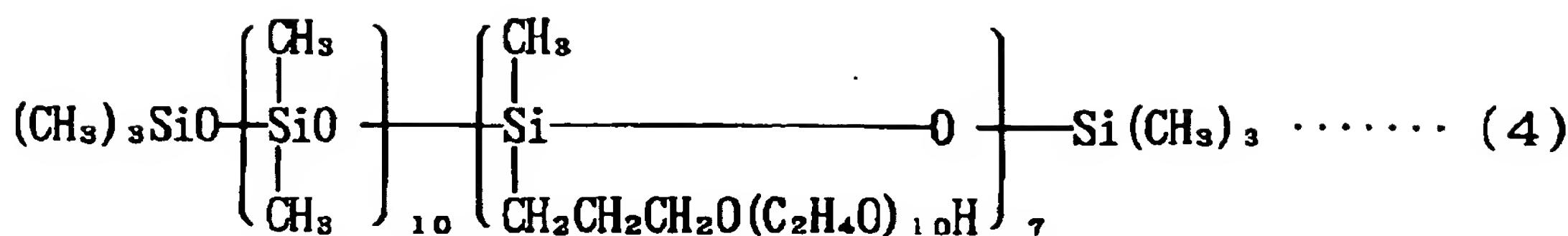
It came out, the organopolysiloxane 20 weight section shown was kneaded, and the constituent 1 was obtained.

[0016] Subsequently, methyl hydrogen polysiloxane whose hydrogen radical content is 0.0053 mols/g as a curing agent at this constituent 1 It is in the amount of platinum about the 3.9 weight sections and a chloroplatinic acid catalyst. After 10 ppm's adding and mixing, Reduced pressure degassing of this base compound is put in and carried out to a vacuum housing, the compound for shaping is prepared, and it is this compound for shaping. Press forming was carried out for 10 minutes at 150 degrees C, and 1mm in thickness and a 2mm sheet (it is written as a sheet 1 below) were produced.

[0017] When it asked for the consistency in 25 degrees C of this sheet 1 according to JIS C-2123, the acoustic velocity in 25 degrees C of this thing was measured next with sonic measuring device and SHINGUA round type acoustic-velocity measuring device UVM-2 mold [the trade name made from Ultrasonic Industry] and it asked for the acoustic impedance of a sheet 1 from this product, it was 1.40×10^6 (kg/m², sec). Moreover, 25-degree C water is filled for this thing in a tank, and it is an ultrasonic wave oscillator and function generator FG-350. It is 5MHz at underwater by [the trade name by Rock Energization Child]. A supersonic wave is generated. the ultrasonic magnitude of attenuation [in / when the magnitude of the amplitude of the back before a supersonic wave penetrates a sheet 1 was measured by the ultrasonic receiver and oscilloscope VP-5204A [the trade name by Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.] / underwater / 25-degree C] -0.60db/mm/MHz it was .

[0018] Example dyad chain both ends are blocked by the dimethyl vinyl silyl radical, and the vinyl group content which viscosity becomes from 75 % of the weight of dimethylpolysiloxane and 25 % of the weight of vinyl group content silicone resin of reinforcement nature which is 100,000cSt(s) 0.022 mols / 100g Mean particle diameter in the base-oil 60 weight section The quartz powder 40 weight section (when the organopolysiloxane shown by the general formula (3) is removed, it is the same combination as an example 1) which is 1.4 micrometers, and general formula (4)

and general [Formula 2]



It came out, the organopolysiloxane 20 weight section shown was kneaded, and the constituent 2 was prepared.

[0019] Subsequently, methyl hydrogen polysiloxane whose hydrogen radical content is 0.0053 mols/g as a curing agent at this constituent 2 It is in the amount of platinum about the 3.9 weight sections and a chloroplatinic acid catalyst. After 10 ppm's adding and mixing, Reduced pressure degassing of this base compound is put in and carried out to a vacuum housing, the compound for shaping is prepared, and it is this compound for shaping. Press forming was carried out for 10 minutes at 150 degrees C, and 1mm in thickness and a 2mm sheet (it is written as a sheet 2 below) were produced. When the consistency, the acoustic velocity, the acoustic impedance, and the ultrasonic magnitude of attenuation of this sheet 2 were measured by the same approach as an example 1 next, the result as shown in Table 1 which carries out a postscript was obtained.

[0020] The viscosity by which example 3 chain both ends were blocked by the dimethyl vinyl silyl radical is 530cSt(s), and a vinyl group content To the 0.2-mol dimethylpolysiloxane [which is %] 51 weight section, they are the mist silica 16 weight section of reinforcement nature, and mean particle diameter. The organopolysiloxane 20 weight section shown by the 1.4-micrometer quartz powder 33 weight section and the above mentioned general formula (4) was kneaded, and the constituent 3 was prepared.

[0021] Subsequently, to this constituent 3 100 weight section, they are 2 as a vulcanizing agent, and 5-dimethyl. - 2, 5-di-tert-butyl peroxide hexane Roll mixing of the 0.5 weight sections is carried out, the compound for shaping is prepared, and it is this compound for shaping. Press forming was carried out for 10 minutes at 165 degrees C, and 1mm in thickness and a 2mm sheet (it is written as a sheet 3 below) were produced. When the consistency, the acoustic velocity, the acoustic impedance, and the ultrasonic magnitude of attenuation of this sheet 3 were measured by the same approach as an example 1 next, the result as shown in Table 1 which carries out a postscript was obtained.

[0022] 75 % of the weight of dimethylpolysiloxane whose viscosity example of comparison 1 chain both ends are blocked by the dimethyl vinyl silyl radical, and is 100,000cSt(s), The vinyl group content which consists of 25 % of the weight of vinyl group content silicone resin of reinforcement nature 0.022 mols / 100g In the base-oil 60 weight section Mean particle diameter If the organopolysiloxane which adds and kneads the quartz powder 40 weight section which is 1.4 micrometers, and is shown by constituent 4[general formula (3) is removed, the same compound] as an example 1 will be prepared. Methyl hydrogen polysiloxane whose hydrogen radical content is 0.0053 mols/g as a curing agent at this constituent 4 It is in the amount of platinum about the 3.9 weight sections and a chloroplatinic acid catalyst. After 10 ppm's adding and mixing, Reduced pressure degassing of this base compound was put in and carried out to the vacuum

housing, and the compound for molding was prepared.

[0023] Subsequently, this compound for molding When press molding was carried out for 10 minutes at 150 degrees C, 1mm in thickness and a 2mm sheet (this is written as a sheet 4 below) were produced and the consistency of this sheet 4, acoustic velocity, an acoustic impedance, and the ultrasonic magnitude of attenuation were measured by the same approach as an example 1, the result as shown in Table 1 which carries out a postscript was obtained.

[0024] The viscosity by which example of comparison dyad chain both ends were blocked by the dimethyl vinyl silyl radical is 530cSt(s). A vinyl group content In the 0.2-mol dimethylpolysiloxane [which is %] 51 weight section The mist silica 16 weight section and mean particle diameter of reinforcement nature If the organopolysiloxane which kneads the quartz powder 33 weight section which is 1.4 micrometers, and is shown by constituent 5[general formula (4) is removed, the same compound] as an example 3 will be prepared. This constituent It is 2 and 5-dimethyl as a vulcanizing agent to the 100 weight sections. – 2, 5-di-tert-butyl peroxide hexane The 0.5 weight sections were mixed and the compound for molding was prepared.

[0025] Subsequently, this compound for molding When press molding was carried out for 10 minutes at 165 degrees C, 1mm in thickness and a 2mm sheet (it is written as a sheet 5 below) were produced and the consistency, the acoustic velocity, the acoustic impedance, and the ultrasonic magnitude of attenuation of this sheet 5 were measured by the same approach as an example 1, the result as shown in the next table 1 was obtained.

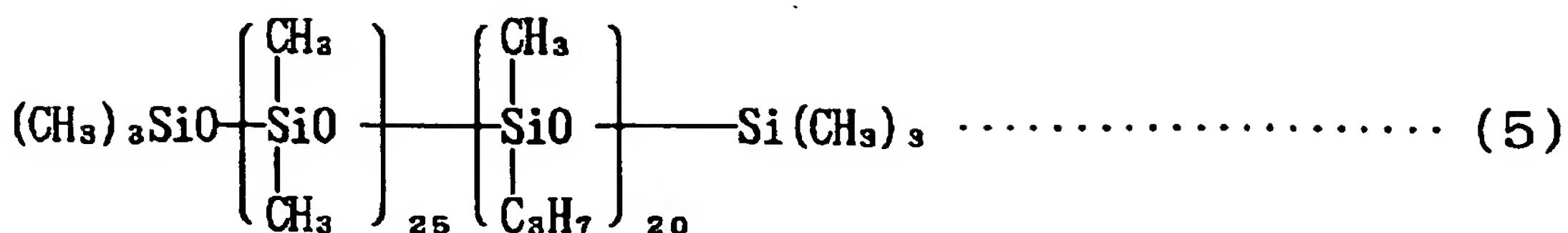
[0026]

[Table 1]

項目	例No	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
シート No	1	2	3	4	5	
密度 (g/cm ³)	1.27	1.32	1.31	1.39	1.38	
音速 (m/sec)	1,090	1,080	1,090	1,010	1,015	
音響インピーダンス (10 ⁶ kg/m ² ·sec)	1.40	1.43	1.40	1.40	1.40	
超音波減衰量 (-db/mm/MHz)	0.60	0.60	0.59	0.73	0.72	

[0027] Example of comparison 3 chain both ends are blocked by the dimethyl vinyl silyl radical, and the vinyl group content which viscosity becomes from 75 % of the weight of dimethylpolysiloxane and 25 % of the weight of vinyl group content silicone resin of reinforcement nature which is 100,000cSt(s) 0.022 mols / 100g Mean particle diameter in the base-oil 60 weight section When the organopolysiloxane shown by quartz powder 40 weight section [general formula (3) which is 1.4 micrometers is removed, they are the same compound] as an example 1, and a general formula (5).

[Formula 3]



It came out, the organopolysiloxane 20 weight section shown was kneaded, and the constituent 6 was adjusted. Methil hydrogen polysiloxane whose hydrogen radical content is 0.0053 mols/g as a curing agent at the obtained constituent 6 It is in the amount of platinum about the 3.9 weight sections and a chloroplatinic acid catalyst. After 10 ppm's having added and mixing, reduced pressure degassing of this base compound was put in and carried out to the vacuum housing, and the compound for molding was prepared. This compound for molding Press forming was carried out for 10 minutes at 150 degrees C, and 1mm in thickness and a 2mm sheet (it is written as a sheet 6 below) were produced. When the acoustic impedance and the ultrasonic magnitude of attenuation of this sheet 6 were measured by the same approach as an example 1, the result as shown in the next table 2 was obtained.

[0028] The viscosity by which example of comparison 4 chain both ends were blocked by the dimethyl vinyl silyl radical is 530cSt(s), and a vinyl group content The mist silica 16 weight section and mean particle diameter of reinforcement nature in the 0.2-mol dimethylpolysiloxane [which is %] 51 weight section The quartz powder 33 weight section (when the organopolysiloxane shown by the general formula 4 is removed, it is the same as an example 3) and the nylon powder-SP-500 20 (trade name by Toray Industries, Inc.) weight section which are 1.4 micrometers were kneaded, and the constituent 7 was adjusted. It is 2 and 5-dimethyl as a vulcanizing agent to the obtained constituent 7 100 weight section. - 2, 5-di-tert-butyl peroxide hexane Roll mixing of the 0.5 weight sections was carried out, and the compound for molding was prepared. This compound Press forming was carried out for 10 minutes at 165 degrees C, and 1mm in thickness and a 2mm sheet (it is written as a sheet 7 below) were produced. When the acoustic impedance and the ultrasonic magnitude of attenuation of this sheet 7 were measured by the same approach as an example 1, the result as shown in the next table 2 was obtained.

[0029]

[Table 2]

項目	例No	比較例 3	比較例 4
シート No	6	7	
密度 (g/cm ³)	1.28	1.33	
音速 (m/sec)	1,015	1,085	
音響インピーダンス (10 ⁸ kg/m ² ·sec)	1.30	1.44	
超音波減衰量 (-db/mm/MHz)	0.61	0.87	

[0030]

[Effect of the Invention] This constituent is acoustic velocity although this invention relates to an acoustic lens constituent. While being able to maintain to 950 – 1,100 m/sec and being able to bring an acoustic impedance close to the body, a RF field has little ultrasonic magnitude of attenuation, and since an acoustic lens with high resolution can be formed, it has the profitableness that it is supposed that it is useful as acoustic lens material of the probe for ultrasonic diagnostic equipments.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-305375

(43)公開日 平成8年(1996)11月22日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 10 K 11/30			G 10 K 11/30	A
C 08 L 83/04	L R Z		C 08 L 83/04	L R Z
// H 04 R 1/34	3 3 0		H 04 R 1/34	3 3 0 A

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平7-112750	(71)出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22)出願日	平成7年(1995)5月11日	(72)発明者	佐藤 誠 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコーン電子材料 技術研究所内
		(72)発明者	島本 登 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコーン電子材料 技術研究所内
		(74)代理人	弁理士 山本 亮一 (外1名)

(54)【発明の名称】 音響レンズ用組成物

(57)整理番号 P 0 7 1 0 5 7

【要約】

【目的】 音速を 950~1,100m/secに維持して音響インピーダンスを生体に近づけることができ、高周波領域における超音波減衰量が少なく、解像度の高い音響レンズを形成することができる音響レンズ用組成物を提供する。

【構成】 本発明の音響レンズ用組成物は、(A)ジオルガノポリシロキサンを主材とするシリコーンゴムコンパウンド 100重量部、(B)一般式(1)

$R^1(R^1_2SiO)_x(R^1R^2SiO)_ySiR^1_3$

(R^1 は1価炭化水素基または水素原子、 R^2 はアルキル基、ポリエーテル基、 X は0以上の整数、 Y は1以上の整数)で示されるオルガノポリシロキサン5~40重量部、とよりなることを特徴とするものである。

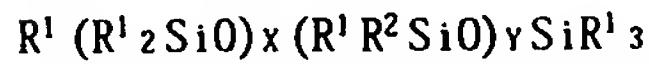
整理番号 P071057

【特許請求の範囲】

【請求項1】 A) ジオルガノポリシロキサンを主材とするシリコーンゴムコンパウンド

100重量部、

B) 一般式(1)



[ここにR¹は同一または異種の、非置換または置換の1価炭化水素基あるいは水素原子、R²は同一または異種の、C_aH_{2a+1} (aは5以上の整数) またはCH₂CH₂CH₂O(C₂H₄O)_b(C₃H₆O)_cR¹ (bおよびcは0以上の整数で、b+cは1以上の整数) で示される基、Xは0以上の整数、Yは1以上の整数] で示されるオルガノポリシロキサン5~40重量部とからなることを特徴とする音響レンズ用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は音響レンズ用組成物、特に音速を950~1,100m/secに維持して音響インピーダンスを生体に近づけることができるとともに、高周波領域における超音波減衰量が少なく、解像度の高い音響レンズを形成しうる、超音波診断装置用探触子の音響レンズ材として有用とされる音響レンズ用組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 超音波診断装置用探触子の音響レンズについては超音波を収束するとともに、生体とよく密着して生体の音響インピーダンス(密度×音速)と整合させ、超音波の反射を少なくしうること、レンズ自体の超音波減衰量が小さいことが必要条件とされていることから、この音響レンズ用組成物については、従来からジオルガノポリシロキサンを主材とするシリコーンゴムコンパウンドが汎用されている。そして、このレンズ用組成物については、生体の音響インピーダンスと整合させるために、ベースとなるオルガノポリシロキサンにその密度を上げるためにシリカ、アルミナ、酸化チタンなどの無機充填剤を配合すること、また音速を上げるためにナイロンなどの有機樹脂を配合したものなどが提案されている(特開昭58-216294号、特開昭62-11897号各公報参照)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、この種の用途に使用されるシリコーンゴムはその密度および音速を上げるために充填剤や有機樹脂を配合すると、この組成物から作製された音響レンズの超音波減衰量が大きくなってしまうという問題が生じており、この解決が求められている。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明はこのような不利、問題点を解決した音響レンズ用組成物に関するもの

であり、これはA) ジオルガノポリシロキサンを主材とするシリコーンゴムコンパウンド 100重量部、B) 一般式(1)



[ここにR¹は同一または異種の、非置換または置換の1価炭化水素基あるいは水素原子、R²は同一または異種の、C_aH_{2a+1} (aは5以上の整数) またはCH₂CH₂CH₂O(C₂H₄O)_b(C₃H₆O)_cR¹ (bおよびcは0以上の整数で、b+cは1以上の整数) で示される基、Xは0以上の整数、Yは1以上の整数] で示されるオルガノポリシロキサン5~40重量部とからなることを特徴とするものである。

【0005】 すなわち、本発明者らは超音波診断装置用探触子の音響レンズに関し、その音響インピーダンス(音速×密度)を生体の音響インピーダンスである(1.4~1.6) × 10⁶ kg/m²·secに近い値に保つとともに、音速を950~1,100m/secに維持しても超音波減衰量の少ないものを得るべく種々検討した結果、シリコーンゴムの音響インピーダンスを目標に近づける手段としてはジオルガノポリシロキサンの有機基の一部に高級アルキル基、ポリエーテル基、フェニル基、フルオロアルキル基を導入したものを添加して全体の音速を上げることが有効であることを見出すと共に、この場合特にジオルガノポリシロキサンの有機基が高級アルキル基及びポリエーテル基であるものとすると、効果が高く音響インピーダンスを目標に近づけ、かつ超音波減衰量の少ないものを得ることができることを確認して本発明を完成させた。

【0006】

【作用】 本発明の音響レンズ用組成物は前記した(A)成分としてのシリコーンゴムコンパウンドと(B)成分としてのオルガノポリシロキサンとからなるもので構成される。この(A)成分としてのシリコーンゴムコンパウンドはジオルガノポリシロキサンを主材としてなるものとされるが、これは(a)ジオルガノポリシロキサン、(b)充填剤とからなるものとされ、この(a)、(b)成分としては下記のものが例示される。

【0007】 この(a)成分としてのジオルガノポリシロキサンはつきの一般式(2)



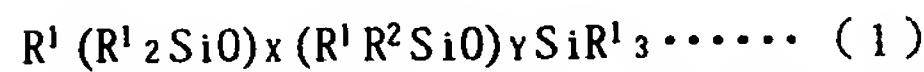
で示されるものが例示される。このRはメチル基、エチル基、ブチル基などのアルキル基、ビニル基、アリル基などのアルケニル基、フェニル基、トリル基などのアリール基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、またはこれらの炭素原子に結合した水素原子の一部または全部をハロゲン原子、シアノ基などで置換したクロロメチル基、トリフルオロアルキル基、シアノメチル基などから選択される非置換または置換の1価炭化水素基であるが、メチル基、ビニル基、フェニル基、トリフルオロプロピル基が好ましく、その少なくとも50モル%がメチル基で、0.001~5モル%がビニル基であることが好ましい。またはXはトリメチルシリル基、ジメチルビニル

シリル基、水素原子が好ましく、通常は25°Cにおける粘度が100~10,000,000cStの範囲にあるものが好適とされるが、これは一種単独でも2種以上の組合せで使用してもよい。

【0008】また、この(b)成分としての充填剤は一般的なシリコーンゴム組成物に使用されている種々の充填剤を用いることができる。したがって、これには煙霧質シリカ、沈降性シリカなどの補強性充填剤や、石英粉末、カーボン粉末、二酸化チタン、酸化アルミニウム、タルク、セリサイト、ベントナイトなどの增量を目的とした非補強性充填剤が例示されるが、これら充填剤の平均粒子径は超音波減衰量を少なくするために5μm以下、好ましくは2μm以下のものとすることがよい。なお、これら充填剤の配合量は(a)成分100重量部に対して30重量部未満ではこの組成物の密度増大が期待できず、200重量部を超えると超音波減衰量が大きくなる不都合が生じるおそれがあるので、30~200重量部、特に50~150重量部の範囲とすることがよい。(a)成分と(b)成分はニーダー、バンバリーミキサー、ロール等の通常シリコーンゴム組成物の製造に用いられる装置で混練りすればよく、必要に応じ熱処理してもよい。

【0009】この(a)成分と(b)成分とからなる本発明の(A)成分としてのシリコーンゴムコンパウンドには、音響インピーダンスを生体に近づけたときの超音波減衰量が小さいという本発明の目的を損なわない範囲において、種々の配合剤を添加することができる。したがって、これには例えビニル基含有シリコーンレジンなどの補強剤、ジフェニルシランジオール、25°Cにおける粘度が100cSt未満の低重合度の分子鎖末端水酸基封鎖ジメチルポリシロキサン、ヘキサメチルジシラザンなどの分散剤、酸化第一鉄、酸化第二鉄、酸化セリウムなどの耐熱性向上剤、顔料などの着色剤を必要に応じて配合することができる。

【0010】つぎにこの組成物における(B)成分としてのオルガノポリシロキサンは、前記したように一般式(1)



で示されるものとされる。この式中のR¹は前記したRと同様の、同一または異種の、非置換または置換の1価炭化水素基または水素原子で、特にメチル基が好ましいとされるものである。また、このR²はC_aH_{2a+1}(aは5以上の整数)またはCH₂CH₂CH₂O(C₂H₄O)_b(C₃H₆O)_cR¹(bおよびcは0以上の整数で、b+cは1以上の整数)とされるものであり、Xは0以上の整数、Yは1以上の整数とされるものであり、このオルガノポリシロキサンはこの組成物の音速を上げ、音響インピーダンスを人体に近づけ、かつ超音波減衰量を小さくするために必要とされるものである。

【0011】上記一般式(1)におけるR²におけるC_aH_{2a+1}で表わされるアルキル基のaは、所定量の配合量で

組成物の音速を上げるが、音響インピーダンスを生体に近づけるためには5以上とする必要で、特に8~20とすることが好ましい。20を超えると固形状になることがあり、配合しにくいことがある。具体的にはオクチル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペントデシル基などが例示される。また、このCH₂CH₂CH₂O(C₂H₄O)_b(C₃H₆O)_cR¹で示されるポリエーテル基のbおよびcは0以上の整数であり、この所定量の配合で組成物の音速を上げるが、音響インピーダンスを人体に近づけたためb+cは1以上の整数とする必要とされるので、これは特に5以上とすることが好ましい。100を超えると固形状になることがある。配合しにくいことがある。なお、このXは0以上の整数であり、Yはこの組成物の音速を上げるために1以上の整数とする必要があるが、このオルガノポリシロキサンの粘度は配合を行ない易くするということから、25°Cにおいて100~100,000cPとすることが好ましい。

【0012】さらに、この一般式(1)で示される(B)成分としてのオルガノポリシロキサンの添加量は、前記した(A)成分100重量部に対して5重量部未満では少なすぎて、組成物の音速の増大が期待できず、40重量部より多くすると組成物の機械的強度が著しく低下するので、5~40重量部の範囲とすることが必要とされるが、この好ましい範囲は10~30重量部とされる。なお、この(B)成分は一種単独でも2種以上の組合せでも使用することができる。

【0013】本発明の音響レンズ用組成物は上記した(A)成分としてのシリコーンゴムコンパウンドと(B)成分としてのオルガノポリシロキサンとの所定量をロールやニーダーなどで均一に混練りすることによって得ることができる。得られた音響レンズ用組成物を架橋、成型することにより音響レンズを得ることができる。この架橋にはベンゾイルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサンなどの公知の有機過酸化物を音響レンズ用組成物100重量部に対して0.1~5重量部程度添加し、所定温度で加熱すればよい。また、この(A)成分中のジオルガノポリシロキサンがビニル基などの不飽和基を含有するものである場合には、このビニル基と付加反応するけい素原子に結合した水素原子を2ヶ以上含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンと白金触媒を添加してその付加反応によって硬化させることによってもよい。この場合、けい素原子に結合している水素原子の量が不飽和基量に対し0.5~5倍となるようにすることが好ましい。

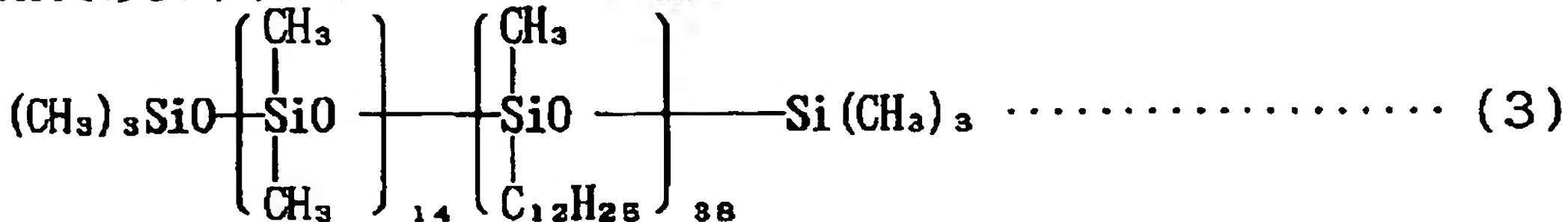
【0014】上記した本発明の音響レンズ用組成物から超音波診断装置用探触子としての音響レンズを形成するには、この組成物をプレス成形などの一般的な成形手段で成形架橋すれば容易にこれを製造することができる。

【0015】

【実施例】つぎに本発明の実施例、比較例をあげるが、本発明はこれらの実施例により制限されるものではない。

実施例 1

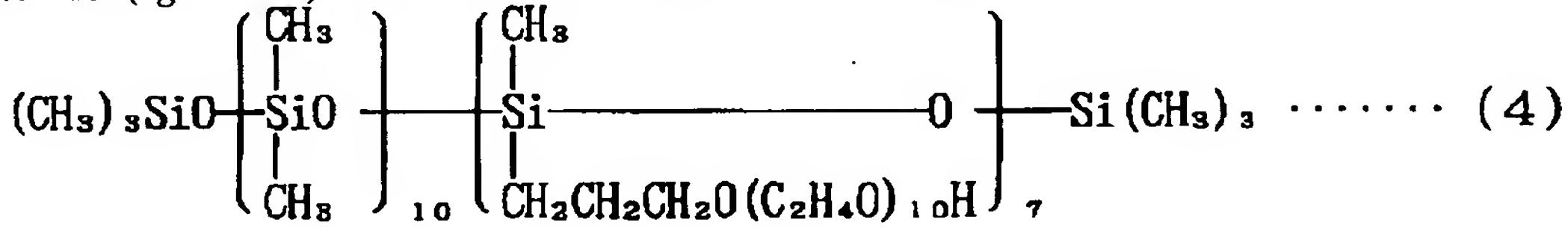
分子鎖両末端がジメチルビニルシリル基で封鎖され、粘度が100,000cStであるジメチルポリシロキサン75重量%



で示されるオルガノポリシロキサン20重量部を混練りして組成物1を得た。

【0016】ついで、この組成物1に硬化剤としてハイドロジエン基含有量が0.0053モル/gであるメチルハイドロジエンポリシロキサン3.9重量部と塩化白金酸触媒を白金量で10ppm添加し混合したのち、このベースコンパウンドを真空容器に入れ減圧脱泡して成形用コンパウンドを調製し、この成形用コンパウンドを150°Cで10分間プレス成形して厚さ1mm、2mmのシート（以下シート1と略記する）を作製した。

【0017】つぎに、このシート1の25°Cにおける密度をJIS C-2123に従って求め、このものの25°Cにおける音速を音速測定装置・シングアラウンド式音速測定装置UVM-2型【超音波工業（株）製商品名】により測定し、この積からシート1の音響インピーダンスを求めたところ、 1.40×10^6 (kg/m²·sec) であった。また、このも



で示されるオルガノポリシロキサン20重量部を混練りして組成物2を調製した。

【0019】ついで、この組成物2に硬化剤としてハイドロジエン基含有量が0.0053モル/gであるメチルハイドロジエンポリシロキサン3.9重量部と塩化白金酸触媒を白金量で10ppm添加し混合したのち、このベースコンパウンドを真空容器に入れ減圧脱泡して成形用コンパウンドを調製し、この成形用コンパウンドを150°Cで10分間プレス成形して厚さ1mm、2mmのシート（以下シート2と略記する）を作製した。つぎにこのシート2の密度、音速、音響インピーダンスおよび超音波減衰量を実施例1と同様の方法で測定したところ、後記する表1に示したとおりの結果が得られた。

【0020】実施例3

分子鎖両末端がジメチルビニルシリル基で封鎖された粘度が530cStであり、ビニル基含有量が0.2モル%であるジメチルポリシロキサン51重量部に、補強性の煙霧質シリカ16重量部、平均粒子径1.4μmの石英粉末33重量部

と補強性のビニル基含有シリコーンレジン25重量%からなるビニル基含有量0.022モル/100gのベースオイル60重量部に、平均粒子径が1.4μmの石英粉末40重量部と一般式(3)

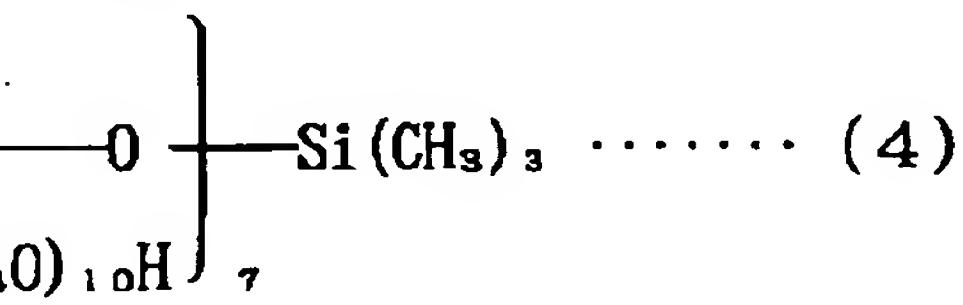
【化1】

のを水槽中に25°Cの水を満たし、超音波発振器・ファンクションゼネレーターFG-350【岩通電子（株）製商品名】によって水中で5MHzの超音波を発生させ、超音波がシート1を透過する前と後の振幅の大きさを超音波受信機・オシロスコープVP-5204A【松下電器産業（株）製商品名】により測定したところ、25°Cの水中における超音波減衰量は-0.60dB/mm/MHzであった。

【0018】実施例2

分子鎖両末端がジメチルビニルシリル基で封鎖され、粘度が100,000cStであるジメチルポリシロキサン75重量%と補強性のビニル基含有シリコーンレジン25重量%からなるビニル基含有量が0.022モル/100gのベースオイル60重量部に、平均粒子径が1.4μmの石英粉末40重量部（一般式(3)で示されるオルガノポリシロキサンを除くと実施例1と同じ配合）と、一般式(4)

【化2】



および前記した一般式(4)で示されるオルガノポリシロキサン20重量部を混練りして組成物3を調製した。

【0021】ついでこの組成物3100重量部に、加硫剤としての2,5-ジメチル-2,5-ジ（t-ブチルパーオキシ）ヘキサン0.5重量部をロール混合して、成形用コンパウンドを調製し、この成形用コンパウンドを165°Cで10分間プレス成形して厚さ1mm、2mmのシート（以下シート3と略記する）を作製した。つぎにこのシート3の密度、音速、音響インピーダンスおよび超音波減衰量を実施例1と同様の方法で測定したところ、後記する表1に示したとおりの結果が得られた。

【0022】比較例1

分子鎖両末端がジメチルビニルシリル基で封鎖され、粘度が100,000cStであるジメチルポリシロキサン75重量%と、補強性のビニル基含有シリコーンレジン25重量%からなるビニル基含有量が0.022モル/100gのベースオイル60重量部に、平均粒径が1.4μmの石英粉末40重量部を添加し混練りして組成物4【一般式(3)で示される

オルガノポリシロキサンを除くと実施例1と同じ配合物]を調製し、この組成物4に硬化剤としてハイドロジエン基含有量が0.0053モル／gのメチルハイドロジエンポリシロキサン3.9重量部と塩化白金酸触媒を白金量で10ppm添加し混合したのち、このベースコンパウンドを真空容器に入れ減圧脱泡して成型用コンパウンドを調製した。

【0023】ついで、この成型用コンパウンドを 150°C で10分間プレス成型して、厚さ 1 mm、2 mm のシート（以下これをシート 4 と略記する）を作製し、このシート 4 の密度、音速、音響インピーダンス、超音波減衰量を実施例 1 と同様の方法で測定したところ、後記する表 1 に示したとおりの結果が得られた。

【0024】比較例2

分子鎖両末端がジメチルビニルシリル基で封鎖された粘度が530cStであり、ビニル基含有量が 0.2モル%である

ジメチルポリシロキサン51重量部に、補強性の煙霧質シリカ16重量部と平均粒径が $1.4 \mu\text{m}$ の石英粉末33重量部を混練りして組成物5 [一般式(4)で示されるオルガノポリシロキサンを除くと実施例3と同一の配合物] を調製し、この組成物100重量部に加硫剤として2,5-ジメチル-2,5-ジ(ト-ブチルパーオキシ)ヘキサン0.5重量部を混合して成型用コンパウンドを調製した。

【0025】ついで、この成型用コンパウンドを 165°C で10分間プレス成型して、厚さ 1 mm、2 mm のシート（以下シート 5 と略記する）を作製し、このシート 5 の密度、音速、音響インピーダンスおよび超音波減衰量を実施例 1 と同様の方法で測定したところ、つきの表 1 に示したとおりの結果が得られた。

[0026]

【表 1】

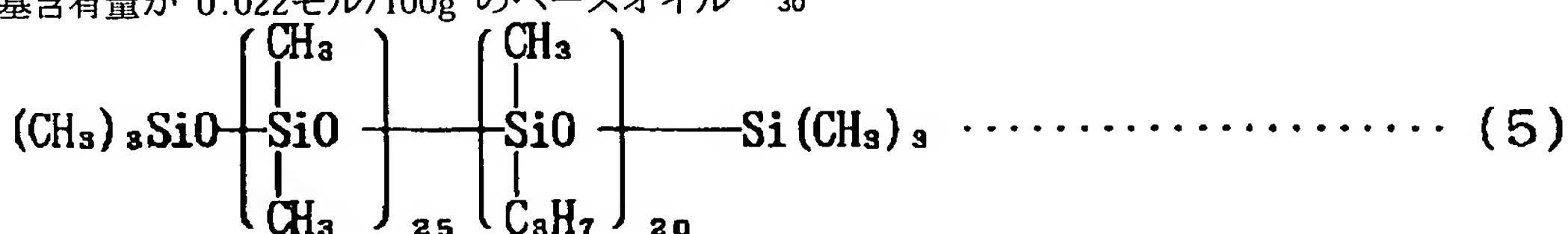
項目	例No	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
シート No	1	2	3	4	5	
密度 (g/cm ³)	1.27	1.32	1.31	1.39	1.38	
音速 (m/sec)	1,090	1,080	1,090	1,010	1,015	
音響インピーダンス (10 ⁶ kg/m ² ·sec)	1.40	1.43	1.40	1.40	1.40	
超音波減衰量 (-db/mm/MHz)	0.60	0.60	0.59	0.73	0.72	

【0027】比較例3

分子鎖両末端がジメチルビニルシリル基で封鎖され、粘度が100,000cStであるジメチルポリシリコサン75重量%と補強性のビニル基含有シリコーンレジン25重量%からなるビニル基含有量が0.022モル/100gのベースオイル

60重量部に平均粒径が $1.4 \mu \text{m}$ の石英粉末40重量部 [一般式(3)で示されるオルガノポリシロキサンを除くと実施例1と同じ配合物] と一般式(5)

[化3]



で示されるオルガノポリシロキサン20重量部を混練りして組成物6を調整した。得られた組成物6に硬化剤としてハイドロジェン基含有量が0.0053モル/gのメチルハイドロジェンポリシロキサン3.9重量部と塩化白金酸触媒を白金量で10ppm添加し混合した後、このベースコンパウンドを真空容器に入れ減圧脱泡して成型用コンパウンドを調製した。この成型用コンパウンドを150°Cで10分間プレス成形して厚さ1mm、2mmのシート（以下シート6と略記する）を作製した。このシート6の音響インピーダンスと超音波減衰量を実施例1と同様の方法で測定したところ、つきの表2に示したとおりの結果が得られた。

〔0028〕比較例4

分子鎖両末端がジメチルビニルシリル基で封鎖された粘度が530cStであり、ビニル基含有量が0.2モル%である

ジメチルポリシロキサン51重量部に補強性の煙霧質シリカ16重量部及び平均粒径が $1.4\mu\text{m}$ の石英粉末33重量部（一般式4で示されるオルガノポリシロキサンを除くと実施例3と同じ）とナイロンパウダーSP-500（東レ社製商品名）20重量部を混練りし組成物7を調整した。得られた組成物7 100重量部に加硫剤として2,5-ジメチル-2,5-ジ（t-ブチルパーオキシ）ヘキサン0.5重量部をロール混合し成型用コンパウンドを調製した。このコンパウンドを 165°C で10分間プレス成形し厚さ1mm、2mmのシート（以下シート7と略記する）を作製した。このシート7の音響インピーダンスと超音波減衰量を実施例1と同様の方法で測定したところ、つぎの表2に示したとおりの結果が得られた。

[0029]

【表2】

項目	例No.	比較例3	比較例4
シートNo.		6	7
密度(g/cm ³)		1.28	1.33
音速(m/sec)		1,015	1,085
音響インピーダンス (10 ⁶ kg/m ² ·sec)		1.30	1.44
超音波減衰量 (-db/mm/MHz)		0.61	0.87

【0030】

【発明の効果】本発明は音響レンズ組成物に関するものであるが、この組成物は音速を950～1,100m/secに維持して音響インピーダンスを身体に近づけることができると共に、高周波領域に超音波減衰量が少なく、解像度の高い音響レンズを形成することができるので、超音波診断装置用探触子の音響レンズ材として有用とされるという有利性をもつものである。